

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-006768
(43)Date of publication of application : 10.01.1995

(51)Int.CI.

H01M 4/86

(21) Application number : 05-171207

(71)Applicant : **TOHO GAS CO LTD**

(22) Date of filing : 17.06.1993

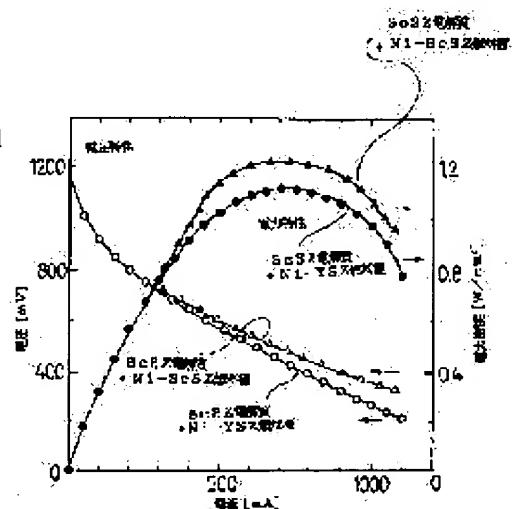
(72)Inventor : MIZUTANI YASUNOBU
TAMURA MORIYOSHI

(54) NICKEL-SCANDIUM STABILIZED ZIRCONIA GROUP CERMET FUEL ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel electrode for a solid electrolyte fuel cell, of which a ceramic component has high conductivity and which can obtain a high power density.

CONSTITUTION: One surface of a solid electrolyte plate in a self-standing flat plate type solid electrolyte fuel cell is coated with a fuel electrode which is made of a cermet material of metal nickel and scandium stabilized zirconia material. As a solid electrolyte plate itself, scandium stabilized zirconia is used to improve the efficiency in comparison with the conventional yttria stabilized zirconia.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3351865

[Date of registration] 20.09.2002

[Number of appeal] against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998-2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the material of the fuel electrode prepared in the plate surface of the solid electrolyte board in a solid oxide fuel cell (SOFC) in more detail about a solid oxide fuel cell (SOFC).

[Description of the Prior Art]

[0002] As a fuel cell, the phosphoric-acid type, the melting carbonate type, the solid oxide type, etc. are known according to the electrolytic kind better than before. The solid material which has ion conductivity instead of liquid material like phosphoric-acid solution or a melting carbonate as an electrolyte is used for a solid oxide fuel cell (SOFC) in it.

[0003] And compared with other fuel cells, such as a phosphoric-acid type and a melting carbonate type, this solid oxide fuel cell (SOFC) has a good generating efficiency, and since exhaust heat temperature is also high, I hear that it can build the power generation system in which efficient use is possible, and it is capturing the spotlight especially in recent years. By the way, although not illustrated with the monotonous type thing generally shown in drawing 6 as a gestalt of this solid oxide fuel cell (SOFC), it is roughly classified into a cylindrical thing. Moreover, also in the monotonous type thing shown in this drawing 6, the thing of the external manifold type shown in drawing 7 (a) and the thing of the internal manifold type shown in drawing 7 (b) are mentioned as a typical thing.

[0004] If the structure of a solid oxide fuel cell (SOFC) shown in drawing 6 and drawing 7 (a), and (b) is explained briefly, the solid electrolyte board 30 will be inserted between the oxygen poles 20 where air touches the fuel electrode 10 which fuel gas touches, and it will come to prepare many single cells of the structure which formed Separator 40a and 40b in the outside of a fuel electrode 10, and the outside of the oxygen pole 20, respectively in the shape of a laminating over a layer.

[0005] And in the solid oxide fuel cell (SOFC) constituted in this way, fuel gas (hydrogen, carbon monoxide, etc.) contacts a fuel electrode, and the air containing oxygen contacts an oxygen pole. And the oxygen ion (O₂⁻) generated on the oxygen pole moves in the inside of a solid electrolyte, a fuel electrode is reached, and in a fuel electrode, O₂⁻ reacts with hydrogen (H₂), and emits an electron. The potential difference occurs between the fuel electrodes which become superfluous [the oxygen pole which becomes insufficient / an electron / by this, and an electron], and an electric flow arises.

[0006] In this solid oxide fuel cell (SOFC), it becomes an element also with the important property of fuel-electrode material that the electrical property of solid electrolyte material affects the performance of a cell greatly from the first. As a property searched for as this fuel-electrode material To say nothing of an electrical property, especially conductivity being important, further in addition to this, in order not to bar the contact to fuel gas and a solid electrolyte, and ecceisis of reaction generation gas Moreover, in order to make [many] the three phase interface (place where three phases of fuel gas, a solid electrolyte, and an electrode contact mutually) which is a reacting point, a chemically stable thing etc. is searched for from that it is porosity and fuel gas atmosphere.

[0007] Nickel (nickel) is conventionally used abundantly from a viewpoint of the aforementioned conductivity and chemical stability at this fuel-electrode material. And in order to make this into porosity, it considers as the cermet which composite-sized with ceramics and was formed by baking. as ceramics, the yttria stabilized zirconia (Y₂O₃ Stabilized [] -- a common name is carried out to ZrO₂ and YSZ) is used abundantly That is, the fuel electrode currently conventionally used abundantly is a nickel-YSZ cermet. A zirconia (ZrO₂) makes the oxide of an yttrium (Y) dissolve as a means which prevents this capacity change since capacity change arises from a monoclinic system form in connection with the crystal structure changing to tetragonal system in high temperature (near about 1150 degree C), and this yttria stabilized zirconia attains stabilization of the crystal structure.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the fuel electrode using the yttria stabilized zirconia (YSZ) as a ceramic component had a trouble of a low (about 0.05-0.15 S/cm) in the conductivity of the YSZ material itself. For this reason, the following problems were produced in the solid oxide fuel cell (SOFC) using this.

[0009] First, in order to make the conductivity as the whole fuel electrode high, you have to make the ratio of YSZ low. If the ratio of YSZ is made low, in the use process of SOFC, degradation of a fuel electrode with the passage of time will become remarkable. It is because weld of nickel will take place if there is little YSZ, since a fuel electrode is in a 800 degrees C - about 1000 degrees C elevated-temperature state during use of SOFC. While the pore of a fuel electrode is plugged up by weld of nickel and the permeability of fuel gas becomes bad, the three phase interface which is a reacting point decreases, and a power generation performance falls.

[0010] Polarization if the ratio of YSZ is made high, since the conductivity as the whole fuel electrode will fall by the lowness of the conductivity, when passing current on the other hand is large, and the power generation performance of SOFC cannot be low overemphasized as a bird clapper. The nickel:YSZ ratio which can use a nickel-YSZ cermet as a fuel electrode from the above thing is restricted to about 4:6 very narrow range, and the power generation performance of SOFC is not so high to the composition within the limits.

[0011] The place which it is made in order that this invention may solve such a trouble, and is made into the purpose is to realize the solid oxide fuel cell which searches for ceramic material with conductivity high as a material, offers and has the fuel electrode of high conductivity and low metaplasia using this, and has a high power generation performance. And thereby, let the following effects be achievement plugs. That is, miniaturization of a system is attained by improvement in ** generated output density.

** Make cell resistance small, improve a response characteristic, and attain the generating efficiency which was excellent as a result.

** It can operate with a margin to generating power, and aim at reinforcement of a fuel cell, and achievement of lasting use.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to attain such a purpose, this invention persons found out that the material of a scandia stabilized-zirconia (common name is carried out to Sc₂O₃ Stabilized ZrO₂ and ScSZ) system was excellent as a ceramic material of the fuel electrode in a solid oxide fuel cell (SOFC) rather than the material of the conventional yttria-stabilized-zirconia (YSZ) system, as a result of repeating experiment research about various material properties. Then, the summary of this invention has a fuel electrode in the solid oxide fuel cell of the cellular structure which a fuel electrode is prepared in one side of a solid electrolyte board, and comes to prepare an oxygen pole in the field of an opposite side in being constituted by nickel-scandia stabilized-zirconia system cermet material.

[0013] Furthermore, as for this fuel electrode, it is most effective to be applied to the so-called self-supported film monotonous type solid oxide fuel cell (SOFC), and it is prepared in the field of one side of a solid electrolyte board in that case by the so-called slurry coating method (it mentions later for details) etc. As a solid electrolyte material in that case, a yttria stabilized zirconia (YSZ) or a scandia stabilized zirconia (ScSZ) can be considered, or you may be other materials. In addition, an oxygen pole is established in the field of an opposite side, and lanthanum strontium comics NEITO (La (Sr) MnO₃) is mentioned as an example as the material.

[0014]

[Example] this invention is explained in detail with reference to an example below. It is based on the manufacturing process view shown in drawing 1, and the manufacturing process of the solid electrolyte board with which the introduction solid oxide fuel cell (SOFC) is presented, and the formation process of the nickel-ScSZ system cermet fuel pole concerning this invention formed in the one side are explained in order. In this example, it is supposed that a scandia stabilized zirconia (ScSZ) is used as a material of a solid electrolyte board.

[0015] According to process drawing of drawing 1, the powder particle of the zirconia (ZrO₂) which is the main material of a solid electrolyte board first, and the powder particle of the scandia (Sc₂O₃) which is stabilizing material are mixed at the suitable rate of a compounding ratio. This mean particle diameter in the end of mixed powder is about 3 micrometers. Moreover, as a method of adjusting the mixed-powder end of a zirconia and a scandia, if liquid phase manufacture processes, such as a sol gel process and a coprecipitation method, are applied, the end of mixed powder where there are few impurities and they are uniform can be obtained. ZrO₂ The rate of a compounding ratio with Sc₂O₃ of Sc₂O₃ considering as about 8 mol %-15 mol % is good.

[0016] Next, this end of mixed powder is fabricated to the board (about 20cm corner guard) of 100-300 micrometers of board thickness. As this forming means, a hydrostatic-pressure press (CIP) is used in this example, and it is 1 t/cm². Pressing is carried out according to the press force. In addition, you may manufacture sheet metal by the doctor blade method and the calendering-roll method which are generally conventionally used instead of. [CIP] And this forming board is calcinated at the temperature of 1500-1700 degrees C after an appropriate time. The solid electrolyte board which consists of scandia stabilized-zirconia (Sc₂O₃ Stabilized ZrO₂) material which made the scandia (Sc₂O₃) by this dissolve in a zirconia (ZrO₂) is obtained.

[0017] And the nickel-ScSZ system cermet fuel pole concerning this invention is formed in one side of this scandia stabilized-zirconia (ScSZ) system solid electrolyte board. In formation of a fuel electrode, the powder particle of the metal nickel (nickel) which is the main material, the powder particle of a zirconia (ZrO₂), and the powder particle of the scandia (Sc₂O₃) which is the material which stabilizes a zirconia are mixed at the suitable rate of a compounding ratio. Although this rate of a compounding ratio is about nickel40wt% in general, various conditions (ZrO₂ : a nickel:ScSZ ratio and 2O₃Sc₂ ratio) are chosen so that it may mention later. This mean particle diameter in the end of mixed powder is about 3 micrometers. This is made into the shape of mud, and it applies to one side of this ScSZ system solid electrolyte board by the thickness of about 50 micrometers by the so-called slurry coating method, and calcinates at the temperature of 1400-1500 degrees C after an appropriate time. A thin film-like nickel-ScSZ system cermet fuel pole will be formed in one side of a ScSZ system solid electrolyte board by this.

[0018] Moreover, the rear face of a ScSZ system solid electrolyte board is coated for example, with lanthanum strontium comics NEITO (La (Sr) MnO₃) material by the thickness of about 50 micrometers. Similarly by calcinating this at the temperature around 1150 degrees C, a thin film-like oxygen pole will be formed in the field of the opposite side of a ScSZ system solid electrolyte board. In addition, it is appropriate to consider as about strontium comics NEITO 5-15 mol % to 95-85 mol % of lanthanum comics NEITO as a rate of a compounding ratio of the material of an oxygen pole. The solid oxide fuel cell (SOFC)

cell which forms in one side of a ScSZ system solid electrolyte board the nickel-ScSZ system cermet fuel pole which starts this invention in this way, and comes to form an oxygen pole in an opposite side can be obtained.

[0019] Next, since various experiments were conducted about the solid oxide fuel cell (SOFC) cell produced by doing in this way, these are explained. Since the power generation property as a solid oxide fuel cell (SOFC) of the nickel-ScSZ system cermet fuel pole concerning this invention and the conventional nickel-YSZ system cermet fuel pole was compared with introduction drawing 2, the result is shown and it explains.

[0020] The SOFC cell offered as a sample is 11 mol %Sc2O3-89 mol %ZrO2. Each forms the nickel-ScSZ system cermet fuel pole of 50-micrometer **, or a nickel-YSZ system cermet fuel pole in the solid electrolyte board of 200-micrometer ** of composition. It is referred to as 40wt%nickel-60wt%ScSZ, and composition of a nickel-ScSZ system fuel electrode is 11 mol %Sc2O3-89 mol %ZrO2 as composition of ScSZ further. It carried out. On the other hand, it is referred to as 40wt%nickel-60wt%YSZ, and composition of a nickel-YSZ system fuel electrode is 8 mol %Y2O3-92 mol %ZrO2 as composition of YSZ further. It carried out. And both are La(Sr) MnO3 of 50-micrometer ** in a rear face. The oxygen pole is formed.

[0021] In addition, current [mA] was shown in the horizontal axis among drawing 2, voltage [mV] and power flux density [W/cm2] were shown in the vertical axis, and both were compared about the voltage characteristic and the power property. Consequently, using the nickel-YSZ system cermet fuel pole, when a nickel-ScSZ system cermet fuel pole is used, although it is the same, that a voltage value falls gradually as current value is raised, when the voltage characteristic is seen It turns out that high voltage [mV] is shown to equivalent current [mA] in the range with the rate of sag smaller [the nickel-ScSZ system fuel electrode] than a nickel-YSZ system fuel electrode, and larger current value than per about 700mA. Moreover, it also turns out that the voltage difference is so large that current is large.

[0022] On the other hand, when a power property is seen, the thing using the nickel-ScSZ system fuel electrode shows the peak value of power flux density by 600-800mA, and with the current beyond it, the thing using the nickel-YSZ system fuel electrode shows the peak value of power flux density by 300-500mA to power flux density declining gradually. And although it was as low as about 1.1 W/cm2 in the case of the nickel-YSZ system fuel electrode and the nickel-ScSZ system fuel electrode was used to being about 1.2 W/cm2 when the power flux density of the peak period was a nickel-ScSZ system fuel electrode, it turns out that the peak value of power flux density with the direction higher than the thing using the nickel-YSZ system fuel electrode is shown. Moreover, although the nickel-ScSZ system fuel electrode of the rate of a fall of the power flux density after exceeding the peak value of power flux density was also smaller than the nickel-YSZ system fuel electrode and it used the nickel-ScSZ system fuel electrode, the direction shows always high power flux density [W/cm2] to equivalent current [mA] rather than the thing using the nickel-YSZ system fuel electrode. And it turns out that the difference of the power flux density is so large that current value is high.

[0023] And rather than YSZ material, in the ScSZ material, resistivity becomes high from the experimental result shown in this drawing 2 at a low sake, and the conductivity as the whole fuel electrode is considered to be that from which the high power generation performance was obtained according to polarization when especially current value is high being small. Drawing 3 shows the result which investigated the conductivity property and temperature dependence of these ScSZ ceramics by changing the rate of a compounding ratio of the scandia (Sc 2O3) in the scandia stabilized zirconia (ScSZ) which is the ceramic component of a nickel-ScSZ system fuel electrode, that is, changing the amount of dissolution of Sc 2O3.

[0024] Temperature variable 1000/T [1/K] (K : absolute temperature) is shown in a horizontal axis, and the conductivity variable log sigma [S/cm] is shown in the vertical axis. Although the rate of a compounding ratio of the scandia in ScSZ (Sc 2O3) was variously changed to 8-15-mol %, it turns out that ScSZ of the amount of 8 mol % scandia dissolution is most excellent in a conductivity property as a result. Therefore, when the conductivity of the whole nickel-ScSZ system cermet fuel pole also uses ScSZ of the amount of 8 mol % scandia dissolution, it will excel most.

[0025] and temperature variable 1000/T [1/K] -- about -- although a significant difference is not accepted in the conductivity property by the difference in the rate of a scandia compounding ratio (the amount of scandia dissolution) at the temperature which is or less 1.1 (K or less) grade -- a temperature variable -- 1.1 At the above (K or more) temperature, it is in the inclination for the fall of a conductivity property to be conspicuous as the rate of a compounding ratio of a scandia becomes high (i.e., as the amount It turns out that it is required to take into consideration the rate of a compounding ratio of a scandia from this according to the service-temperature environment of this solid oxide fuel cell (SOFC).

[0026] Drawing 4 shows the relation between the conductivity in 1000 degrees C (1273K), and the rate of a scandia (Sc 2O3) compounding ratio (the amount of scandia dissolution) in ScSZ. It turns out that conductivity falls as according to this the direction with few amounts of scandia dissolution in the 8-15-mol range which is % has high conductivity and the amount of scandia dissolution increases. The amount of scandia dissolution can say that 8-11-mol the range it is [range] % is the most desirable.

[0027] Moreover, it is known for ScSZ and YSZ that coefficient of thermal expansion differs a little. Since the ScSZ electrolyte plate is used as a solid electrolyte board of a SOFC cell, by having used the ScSZ ceramics which have a coefficient of thermal expansion equivalent to this also as a ceramic component of a fuel electrode, there will be few thermal strains and they have been managed with this example.

[0028] Next, the 2nd example of this invention is explained. A YSZ electrolyte plate is used for this example instead of a ScSZ electrolyte plate as a solid electrolyte board of a solid oxide fuel cell (SOFC) cell. It is based on the same composition and same process as a thing of the 1st example of the above except it. In addition, composition of a YSZ electrolyte plate is 8 mol %Y2O3-92 mol %ZrO2. It carried out.

[0029] Also about this 2nd example, since the power generation property as a solid oxide fuel cell (SOFC) of a nickel-ScSZ system cermet fuel pole and the conventional nickel-YSZ system cermet fuel pole was compared, the result is shown and explained to drawing 5. Like drawing 2, drawing 5 shows current [mA] to a horizontal axis, shows voltage [mV] and power flux density [W/cm²] to a vertical axis, and compares both about the voltage characteristic and a power property.

[0030] Consequently, although it is same that a voltage value falls gradually as current value is raised, when the voltage characteristic is seen when a nickel-ScSZ system fuel electrode is used, and when a nickel-YSZ system fuel electrode is used High voltage [mV] is shown to equivalent current [mA] in the range with the rate of sag smaller than the thing [direction] using the nickel-YSZ system fuel electrode although the nickel-ScSZ system fuel electrode was used, and larger current value than per about 700mA. Moreover, the voltage difference is so large that current is large. That is, the voltage characteristic of the same inclination as the case of the 1st example is shown.

[0031] On the other hand, when a power property is seen, the thing using the nickel-ScSZ system fuel electrode shows the peak value of power flux density by 600-800mA, and with the current beyond it, the thing using the nickel-YSZ system fuel electrode shows the peak value of power flux density by 300-500mA to power flux density declining gradually. and when the power flux density of the peak period is a nickel-ScSZ system fuel electrode, they are about 1.1 W/cm² -- receiving -- the case of a nickel-YSZ system fuel electrode -- about -- 0.8 W/cm² It is low and the direction of a nickel-ScSZ system fuel electrode shows the peak value of power flux density higher than a nickel-YSZ system fuel electrode. Moreover, although the nickel-ScSZ system fuel electrode of the rate of a fall of the power flux density after exceeding the peak value of power flux density was also smaller than the nickel-YSZ system fuel electrode and it used the nickel-ScSZ system fuel electrode, the direction shows always high power flux density [W/cm²] to equivalent current [mA] rather than the thing using the nickel-YSZ system fuel electrode. And the difference of the power flux density is so large that current value is high. That is, the inclination as the case of the 1st example for a power property to be also the same is shown.

[0032] And rather than YSZ material, in the ScSZ material, resistivity becomes high from the experimental result shown in this drawing 5 at a low sake, and the conductivity as the whole fuel electrode is considered to be that from which the high power generation performance was obtained according to polarization when especially current value is high being small. In addition, although it is [the solid oxide fuel cell (SOFC) of the 1st example / property / power / the voltage characteristic and / as compared with the experimental result of the 1st example which showed the experimental result of drawing 5 to drawing 2] low a little, it is thought that this corresponds to the part generating power flux density which used the YSZ electrolyte with resistivity higher than a ScSZ electrolyte as a solid electrolyte board being low. Moreover, about the property of the ScSZ material itself which is the ceramic component of a nickel-ScSZ system cermet fuel pole, it cannot be overemphasized that it is equivalent to what was explained in the 1st example of the above.

[0033] As explained to the detail above, since [the nickel-ScSZ system cermet fuel pole concerning each aforementioned example] the ScSZ material with conductivity higher than the YSZ material currently used from the former as a ceramic component of a cermet is used, there is little polarization when especially current value is large, and the solid oxide fuel cell (SOFC) excellent in the voltage characteristic and the power property can be obtained. Moreover, the ranges of the nickel:ScSZ ratio from which the cermet fuel pole of a right property is obtained since the conductivity of ScSZ material is high are latus. For this reason, since the fuel electrode of a high ScSZ ratio can be used, weld of nickel by the elevated temperature cannot take place easily, and it excels also in the long term stability of a fuel electrode. And since coefficient of thermal expansion is near when using a ScSZ electrolyte plate especially as a solid electrolyte board, there are few thermal strains also under an elevated temperature, and matching with an electrolyte plate and a fuel electrode is good. In addition, of course, various deformation and improvement can be given within limits which each aforementioned example does not limit this invention at all, and do not deviate from the summary.

[0034]

[Effect of the Invention] As shown in the various examples of an experiment above, the nickel-ScSZ system cermet fuel pole concerning this invention can reduce resistivity by having used the scandia stabilized zirconia for the ceramic component, and the high conductivity property which is not in the former is acquired. Therefore, polarization can be small and can improve the power generation performance of a solid oxide fuel cell (SOFC). Moreover, it can obtain without sacrificing conductivity for the thing excellent in the long term stability in the elevated temperature of the electrode characteristic, since an usable thing is obtained in the latus nickel/ScSZ composition range. Furthermore, when a ScSZ electrolyte is especially used as a solid electrolyte board of a SOFC cell, matching of coefficient of thermal expansion is good, and there are few thermal strains. Therefore, in the solid oxide fuel cell (SOFC) using this, large improvement in generated output density is achieved, it can have, and miniaturization of a power generation system can be attained, and many effects, like since cell resistance is small, and a response characteristic is well excellent in a generating efficiency and can operate with a margin to generating power further, reinforcement of a cell can be attained are done so, and the profitability on industry is very high.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-6768

(43)公開日 平成7年(1995)1月10日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/86

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

T

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全9頁)

(21)出願番号

特願平5-171207

(22)出願日

平成5年(1993)6月17日

(71)出願人 000221834

東邦瓦斯株式会社

愛知県名古屋市熱田区桜田町19番18号

(72)発明者 水谷 安伸

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

(72)発明者 田村 守淑

愛知県東海市新宝町507-2 東邦瓦斯株式会社総合技術研究所内

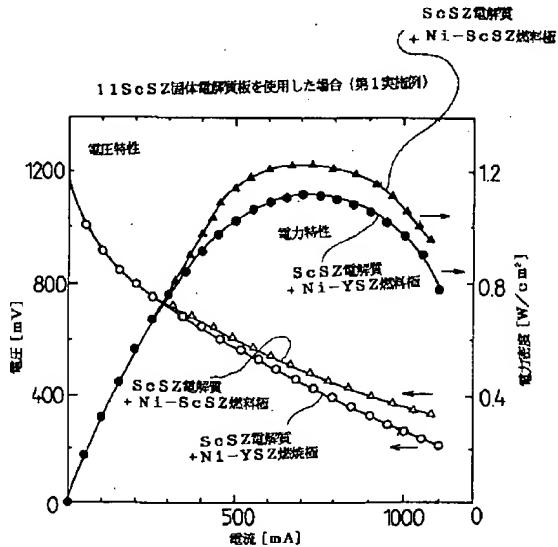
(74)代理人 弁理士 上野 登 (外2名)

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池におけるニッケルースカンジア安定化ジルコニア系サーメット燃料極

(57)【要約】

【目的】 セラミックス成分の導電率が高く、高い電力密度が得られる固体電解質型燃料電池用の燃料極を提供すること。

【構成】 金属ニッケルとスカンジア安定化ジルコニア材料とのサーメット材料により構成される燃料極が、固体電解質板の片面にコーティングされた自立平板型の固体電解質型燃料電池として形成されている。固体電解質板そのものも従来のイットリア安定化ジルコニアからスカンジア安定化ジルコニアに変えると更に効率がよくなる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質板の片面に燃料極が設けられ、反対側の面には酸素極が設けられてなるセル構造の固体電解質型燃料電池において、前記燃料極がニッケルースカンジア安定化ジルコニア系サーメット材料により構成されてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池におけるニッケルースカンジア安定化ジルコニア系サーメット燃料極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池(SOFC)に関し、さらに詳しくは固体電解質型燃料電池(SOFC)における固体電解質板の板面に設けられる燃料極の材料に関するものである。

【従来の技術】

【0002】 燃料電池としては、電解質の種類によってリン酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型などが従来より良く知られている。その中で固体電解質型燃料電池(SOFC)は、電解質としてリン酸水溶液や溶融炭酸塩のような液体状材料の代わりにイオン導電性を有する固体材料を用いたものである。

【0003】 そしてこの固体電解質型燃料電池(SOFC)は、リン酸型、溶融炭酸塩型など他の燃料電池に比べて発電効率が良く、排熱温度も高いため効率的な利用が可能な発電システムを構築できるということで近年特に注目を浴びている。ところでこの固体電解質型燃料電池(SOFC)の形態としては、一般に図6に示した平板型のものと、図示しないが円筒型のものとに大きく分類される。またこの図6に示した平板型のものにおいても、図7(a)に示した外部マニホールドタイプのものと、図7(b)に示した内部マニホールドタイプのものとが代表的なものとして挙げられる。

【0004】 図6及び図7(a)(b)に示した固体電解質型燃料電池(SOFC)の構造について簡単に説明すると、燃料ガスが接する燃料極10と空気が接する酸素極20との間に固体電解質板30を挟み、燃料極10の外側および酸素極20の外側にそれぞれセパレータ40a、40bを設けた構造の単セルが多数層にわたって積層状に設けられてなる。

【0005】 そしてこのように構成された固体電解質型燃料電池(SOFC)においては、燃料極に燃料ガス(水素、一酸化炭素など)が接触し、酸素極には酸素を含有する空気が接触する。そして酸素極で生成した酸素イオン(O^{2-})が固体電解質内を移動して燃料極に到達し、燃料極では O^{2-} が水素(H_2)と反応して電子を放出する。これにより、電子不足となる酸素極と電子過剰となる燃料極との間に電位差が発生し、電気の流れが生ずるものである。

【0006】 この固体電解質型燃料電池(SOFC)においては、固体電解質材料の電気的特性が電池の性能に

2

大きく影響することはもとより、燃料極材料の特性も重要な要素となる。この燃料極材料として求められる特性としては、電気的特性、特に導電率が重要であることはいうまでもなく、さらにこの他、燃料ガスと固体電解質との接触及び反応生成ガスの排出を妨げないために、また反応点である三相界面(燃料ガスと固体電解質と電極との3つの相が互いに接触する場所)を多くするために多孔質であること、そして燃料ガス雰囲気に対して化学的に安定であること、等が求められる。

10 【0007】 従来この燃料極材料には、前記導電率と化学的安定性の観点から、ニッケル(Ni)が多用されている。そして、これを多孔質とするため、セラミックスと複合化して焼成により形成したサーメットとするのである。セラミックスとしては、イットリア安定化ジルコニア(Y_2O_3 Stabilized ZrO_2 、YSZと通称する)が多用されている。即ち、従来多用されている燃料極は、Ni-YSZサーメットである。このイットリア安定化ジルコニアは、ジルコニア(ZrO_2)が高温度(約1150°C付近)で单斜晶形から正方晶形へ結晶構造が変化することに伴ない容積変化が生じることから、この容積変化を防ぐ手段としてイットリウム(Y)の酸化物を固溶させて結晶構造の安定化を図ったものである。

20 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)をセラミックス成分として用いた燃料極は、そのYSZ材料そのものの導電率が低い(0.05~0.15 S/cm程度)という問題点があった。このため、これを用いた固体電解質型燃料電池(SOFC)において、以下のような問題を生じていた。

30 【0009】 まず、燃料極全体としての導電率を高くするためには、YSZの比率を低くしなければならない。YSZの比率を低くすると、SOFCの使用過程において燃料極の経時劣化が著しくなる。SOFCの使用中燃料極は800°C~1000°C程度の高温状態にあるため、YSZが少ないとNi同士の融着が起こるからである。Niの融着により、燃料極の気孔が塞がれ燃料ガスの通気性が悪くなるとともに反応点である三相界面が少なくなり、発電性能が低下する。

40 【0010】 一方、YSZの比率を高くすれば、その導電率の低さにより燃料極全体としての導電率が下がるため電流を流しているときの分極が大きく、SOFCの発電性能が低くなることはいうまでもない。以上のことからNi-YSZサーメットを燃料極として使用できるNi:YSZ比率は4:6程度の極めて狭い範囲に限られ、またその組成範囲内においてもSOFCの発電性能はさほど高くない。

50 【0011】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、材

料として導電率の高いセラミックス材料を探索し、これを用いて高導電性かつ低劣化性の燃料極を提供し、もつて高い発電性能を有する固体電解質型燃料電池を実現することにある。そしてこれにより、以下のような効果を達成せんとするものである。すなわち、

①発電電力密度の向上によりシステムのコンパクト化を図る。

②電池抵抗を小さくして応答特性を良くし、その結果優れた発電効率を達成する。

③発生電力に余裕を持って運転でき、燃料電池の長寿命化、恒久的使用の達成を図る。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するため本発明者らは、種々の材料特性について実験研究を重ねた結果、従来のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)系の材料よりもスカンジア安定化ジルコニア(S_{c2}O₃ Stabilized ZrO₂、ScSZと通称する)系の材料が、固体電解質型燃料電池(SOFC)における燃料極のセラミックス材料として優れていることを見い出した。そこで本発明の要旨は、固体電解質板の片面に燃料極が設けられ、反対側の面には酸素極が設けられるセル構造の固体電解質型燃料電池における燃料極が、ニッケルースカンジア安定化ジルコニア系サーメット材料により構成されていることにある。

【0013】さらにこの燃料極は、いわゆる自立膜平板型の固体電解質型燃料電池(SOFC)に適用されるのが最も効果的であり、その場合には固体電解質板の片側の面にいわゆるスラリーコーティング法(詳細は後述する)などによって設けられるものである。その場合の固体電解質材料としては、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)またはスカンジア安定化ジルコニア(ScSZ)が考えられ、あるいは他の材料であってもよい。尚、反対側の面には酸素極が設けられ、その材料としては、ランタンストロンチウムマンガネイト(La(Sr)MnO₃)が一例として挙げられる。

【0014】

【実施例】以下に本発明について実施例を参考して詳細に説明する。初めに固体電解質型燃料電池(SOFC)に供される固体電解質板の製造工程と、その片面に形成される本発明に係るNi-ScSZ系サーメット燃料極の形成工程とについて、図1に示した製造工程図に基づいて順に説明する。この実施例では、固体電解質板の材料としてスカンジア安定化ジルコニア(ScSZ)を使用することとしている。

【0015】図1の工程図によれば、初めに固体電解質板の主材料であるジルコニア(ZrO₂)の粉末粒子と安定化材料であるスカンジア(S_{c2}O₃)の粉末粒子とを適当な配合比率で混合する。この混合粉末の平均粒径は3μm程度である。また、ジルコニアとスカンジアの混合粉末を調整する方法として、グルゲル法や共沈法な

どの液相製造プロセスを適用すれば不純物が少なく均一な混合粉末を得ることができる。ZrO₂とSc_{c2}O₃との配合比率は、Sc_{c2}O₃が8モル%~15モル%程度とするのがよい。

【0016】次に、この混合粉末を板厚100~300μmの板(およそ20cm角板)に成形する。この成形手段としては、この実施例では静水圧プレス(CIP)を用いて1t/cm²の押圧力により加圧成形している。尚、CIPの代わりに従来一般に用いられているドクターブレード法やカレンダーロール法により薄板を製作してもよい。そしてかかる後、この成形板を1500~1700°Cの温度で焼成する。これによりスカンジア(Sc_{c2}O₃)をジルコニア(ZrO₂)中に固溶させたスカンジア安定化ジルコニア(Sc_{c2}O₃ Stabilized ZrO₂)材料からなる固体電解質板が得られる。

【0017】そして、このスカンジア安定化ジルコニア(ScSZ)系固体電解質板の片面に本発明に係るNi-ScSZ系サーメット燃料極を形成する。燃料極の形成に当たっては、その主材料である金属ニッケル(Ni)の粉末粒子、ジルコニア(ZrO₂)の粉末粒子、そしてジルコニアを安定化させる材料であるスカンジア(Sc_{c2}O₃)の粉末粒子を適当な配合比率で混合する。この配合比率は概ねNi 40wt%程度であるが、後述するようにいろいろな条件(Ni:ScSZ比率及びZrO₂:Sc_{c2}O₃比率)を選択している。この混合粉末の平均粒径は3μm程度である。これを泥状にいわゆるスラリーコーティング法によりこのScSZ系固体電解質板の片面に50μm程度の厚さで塗布し、かかる後1400~1500°Cの温度で焼成する。これによりScSZ系固体電解質板の片面に薄膜状のNi-ScSZ系サーメット燃料極が形成されることとなる。

【0018】また、ScSZ系固体電解質板の裏面には、例えランタンストロンチウムマンガネイト(La(Sr)MnO₃)材料を50μm程度の厚さでコーティングする。これを1150°C前後の温度で焼成することにより、ScSZ系固体電解質板の反対側の面に、同じく薄膜状の酸素極が形成されることとなる。尚、酸素極の材料の配合比率としては、ランタンマンガネイト95~85モル%に対し、ストロンチウムマンガネイト5~15モル%程度とするのが適当である。かくして本発明に係るNi-ScSZ系サーメット燃料極をScSZ系固体電解質板の片面に形成され、反対面には酸素極が形成されてなる固体電解質型燃料電池(SOFC)セルを得ることができる。

【0019】次に、このようにして作製された固体電解質型燃料電池(SOFC)セルについて種々の実験を行なったのでこれらについて説明する。初めに図2に本発明に係るNi-ScSZ系サーメット燃料極と従来のNi-YSZ系サーメット燃料極との固体電解質型燃料電池(SOFC)としての発電特性の比較を行なったので

その結果を示して説明する。

【0020】供試したSOFCセルは、11モル% Sc_2O_3 –89モル% ZrO_2 の組成の $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚の固体電解質板に、いずれも $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系サーメット燃料極または $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系サーメット燃料極を形成したものである。 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極の組成は40wt% Ni –60wt% ScSZ とし、更に ScSZ の組成としては11モル% Sc_2O_3 –89モル% ZrO_2 とした。一方、 $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極の組成は40wt% Ni –60wt% YSZ とし、更に YSZ の組成としては8モル% Y_2O_3 –92モル% ZrO_2 とした。そして両者とも、裏面には $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚の $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 酸素極が形成されている。

【0021】尚、図2中、横軸に電流 [mA] を示し、縦軸に電圧 [mV] 及び電力密度 [W/cm^2] を示し、電圧特性と電力特性について両者を比較した。その結果、電圧特性をみた場合に電流値を上げていくにつれて電圧値が徐々に低下していくことは、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系サーメット燃料極を用いた場合も $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系サーメット燃料極を用いた同様であるが、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極の方が $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極よりも電圧低下の割合が小さく、およそ 700 mA あたりより電流値が大きい範囲で、同等の電流 [mA] に対して高い電圧 [mV] を示していることがわかる。また電流が大きいほどその電圧差が大きいこともわかる。

【0022】一方、電力特性をみた場合も $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極を用いたものは $600\text{--}800\text{ mA}$ で電力密度のピーク値を示し、それ以上の電流では徐々に電力密度が低下するのに対し、 $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極を用いたものは $300\text{--}500\text{ mA}$ で電力密度のピーク値を示している。そして、そのピーク時の電力密度が $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極の場合およそ $1.2\text{ W}/\text{cm}^2$ であるのに対し、 $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極の場合およそ $1.1\text{ W}/\text{cm}^2$ と低く、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極を用いたものの方が $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極を用いたものよりも高い電力密度のピーク値を示すことがわかる。また、電力密度のピーク値を越してからの電力密度の低下の割合も $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極の方が $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極よりも小さく、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極を用いたものの方が $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系燃料極を用いたものよりも同等の電流 [mA] に対して常に高い電力密度 [W/cm^2] を示している。しかも電流値が高いほどその電力密度の差が大きいことがわかる。

【0023】そして、この図2に示した実験結果より、 ScSZ 材料の方が抵抗率が YSZ 材料よりも低いために燃料極全体としての導電率が高くなり、特に電流値が高いときにおける分極が小さいことにより、高い発電性能が得られたものと考察されるものである。図3は、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系燃料極のセラミックス成分であるスカンジア安定化ジルコニア (ScSZ) 中のスカンジア (Sc_2O_3) の配合比率を変え、つまり Sc_2O_3 の固溶量を変えることにより、この ScSZ セラミックスの導電率特性とその温度依存性を調べた結果を示している。

【0024】横軸に温度変数 $1000/T$ [$1/\text{K}$] (K:絶対温度) を示し、縦軸に導電率変数 $\log \sigma$ [S/cm] を示している。 ScSZ 中のスカンジア (Sc_2O_3) の配合比率を8~15モル%までいろいろ変えてみたが、その結果8モル%スカンジア固溶量の ScSZ が最も導電率特性に優れることがわかる。従って、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系サーメット燃料極全体の導電率も、8モル%スカンジア固溶量の ScSZ を使用した場合に最も優れることになる。

【0025】そして、温度変数 $1000/T$ [$1/\text{K}$] がおよそ 1.1 以下 (およそ 650 K 以下) 程度の温度ではスカンジア配合比率 (スカンジア固溶量) の違いによる導電率特性に有意差は認められないが、温度変数が 1.1 以上 (およそ 650 K 以上) の温度ではスカンジアの配合比率が高くなるにつれて、つまりスカンジアの固溶量が増すにつれて導電率特性の低下が目立つ傾向にある。このことよりこの固体電解質型燃料電池 (SOFC) の使用温度環境によってスカンジアの配合比率を考慮することが必要であることがわかる。

【0026】図4は、 1000°C (1273 K) における導電率と ScSZ 中のスカンジア (Sc_2O_3) 配合比率 (スカンジア固溶量) との関係を示したものである。これによると、スカンジア固溶量が8~15モル%の範囲で少ない方が導電率が高く、スカンジア固溶量が多くなるにつれて導電率が低下することがわかる。スカンジア固溶量が8~11モル%の範囲が最も好ましいと言える。

【0027】また、 ScSZ と YSZ とでは熱膨張率が若干異なることが知られている。この実施例ではSOFCセルの固体電解質板として ScSZ 電解質板を使用していることから、燃料極のセラミックス成分としてもこれと同等の熱膨張率を有する ScSZ セラミックスを使用したことにより熱歪が少なくて済んでいることになる。

【0028】次に、本発明の第2の実施例について説明する。この実施例は、固体電解質型燃料電池 (SOFC) セルの固体電解質板として ScSZ 電解質板の代わりに YSZ 電解質板を使用したものである。それ以外は、前記第1の実施例のものと同様の構成及び製法によるものである。尚、 YSZ 電解質板の組成は、8モル% Y_2O_3 –92モル% ZrO_2 とした。

【0029】この第2の実施例についても、 $\text{Ni}-\text{ScSZ}$ 系サーメット燃料極と従来の $\text{Ni}-\text{YSZ}$ 系サーメット燃料極との固体電解質型燃料電池 (SOFC) との発電特性の比較を行なったのでその結果を図5に示して説明する。図5は図2と同様、横軸に電流 [mA] を示し、縦軸に電圧 [mV] 及び電力密度 [W/cm^2]

²]を示し、電圧特性と電力特性について両者を比較するものである。

【0030】その結果、電圧特性をみた場合に電流値を上げていくにつれて電圧値が徐々に低下していくことは、Ni-S_cSZ系燃料極を用いた場合もNi-YSZ系燃料極を用いた場合も同様であるが、Ni-S_cSZ系燃料極を用いたものの方がNi-YSZ系燃料極を用いたものよりも電圧低下の割合が小さく、およそ700mAあたりより電流値が大きい範囲で、同等の電流[mA]に対して高い電圧[mV]を示している。また電流が大きいほどその電圧差が大きい。即ち、第1実施例の場合と同様の傾向の電圧特性を示している。

【0031】一方、電力特性をみた場合もNi-S_cSZ系燃料極を用いたものは600~800mAで電力密度のピーク値を示し、それ以上の電流では徐々に電力密度が低下するのに対し、Ni-YSZ系燃料極を用いたものは300~500mAで電力密度のピーク値を示している。そして、そのピーク時の電力密度がNi-S_cSZ系燃料極の場合およそ1.1W/cm²であるのに対し、Ni-YSZ系燃料極の場合およそ0.8W/cm²と低く、Ni-S_cSZ系燃料極の方がNi-YSZ系燃料極よりも高い電力密度のピーク値を示している。また、電力密度のピーク値を越してからの電力密度の低下の割合もNi-S_cSZ系燃料極の方がNi-YSZ系燃料極よりも小さく、Ni-S_cSZ系燃料極を用いたの方がNi-YSZ系燃料極を用いたものよりも同等の電流[mA]に対して常に高い電力密度[W/cm²]を示している。しかも電流値が高いほどその電力密度の差が大きい。即ち、電力特性も第1実施例の場合と同様の傾向を示している。

【0032】そして、この図5に示した実験結果より、S_cSZ材料の方が抵抗率がYSZ材料よりも低いために燃料極全体としての導電率が高くなり、特に電流値が高いときにおける分極が小さいことにより、高い発電性能が得られたものと考察されるものである。尚、図5の実験結果を図2に示した第1実施例の実験結果と比較すると、電圧特性、電力特性とともに、第1実施例の固体電解質型燃料電池(SOFC)に比べて若干低いが、これは、固体電解質板としてS_cSZ電解質よりも抵抗率の高いYSZ電解質を用いた分発生電力密度が低いことに対応するものと思われる。また、Ni-S_cSZ系サーメット燃料極のセラミックス成分であるS_cSZ材料自体の特性については、前記第1実施例で説明したものと同等であることはいうまでもない。

【0033】以上詳細に説明したように、前記各実施例に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極は、サーメットのセラミックス成分として、従来から使用されているYSZ材料より導電率の高いS_cSZ材料を使用することとしたので、特に電流値が大きいときにおける分極が少なく、電圧特性及び電力特性に優れた固体電解質型燃

料電池(SOFC)を得ることができる。また、S_cSZ材料の導電率が高いことから、良特性のサーメット燃料極が得られるNi:S_cSZ比率の範囲が広い。このため、高いS_cSZ比率の燃料極を使用できることから、高温によるNiの融着が起こりにくく、燃料極の長期安定性にも優れている。そして、特に固体電解質板としてS_cSZ電解質板を使用する場合には、熱膨張率が近いので高温下でも熱歪が少なく電解質板と燃料極とのマッチングがよい。尚、前記各実施例は本発明を何ら限10定するものでなく、その要旨を逸脱しない範囲内において種々の変形・改良を施しうることはもちろんである。

【0034】

【発明の効果】以上各種実験例に示したように、本発明に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極は、セラミックス成分にスカンジア安定化ジルコニアを用いたことにより抵抗率を低減でき、従来にない高い導電率特性が得られる。従って、分極が小さく、固体電解質型燃料電池(SOFC)の発電性能を向上することができる。また、広いNi/S_cSZ組成範囲で使用可能なものが得られるので、電極特性の高温での長期安定性に優れたものを導電率を犠牲にしないで得ることができる。さらに、特にSOFCセルの固体電解質板としてS_cSZ電解質を用いた場合に、熱膨張率のマッチングがよく熱歪が少ない。従って、これを用いた固体電解質型燃料電池(SOFC)においては、発電電力密度の大幅な向上が図られ、もって発電システムのコンパクト化を図ることができ、また電池抵抗が小さいために応答特性が良く発電効率に優れ、さらに発生電力に余裕を持って運転できることから電池の長寿命化が図れる等の多くの効果を奏30し、産業上の有益性は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極及びそれを片面に形成する固体電解質板の製造工程図である。

【図2】本発明に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極と従来一般に知られているNi-YSZ系サーメット燃料極との固体電解質型燃料電池における発電特性データの比較を示した図である。

【図3】本発明に係るS_cSZ電解質の導電率特性に対する温度依存性のデータを示した図である。

【図4】図3に示した本発明に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極の成分であるS_cSZ材料の1000°C(1273K)における導電率をスカンジア固溶量との関係データとして示した図である。

【図5】本発明の第2実施例に係るNi-S_cSZ系サーメット燃料極と従来一般に知られているNi-YSZ系サーメット燃料極との固体電解質型燃料電池における発電特性データの比較を示した図である。

【図6】従来一般に知られる平板型の固体電解質型燃料電池(SOFC)の単セル構造の一例を示した図であ50

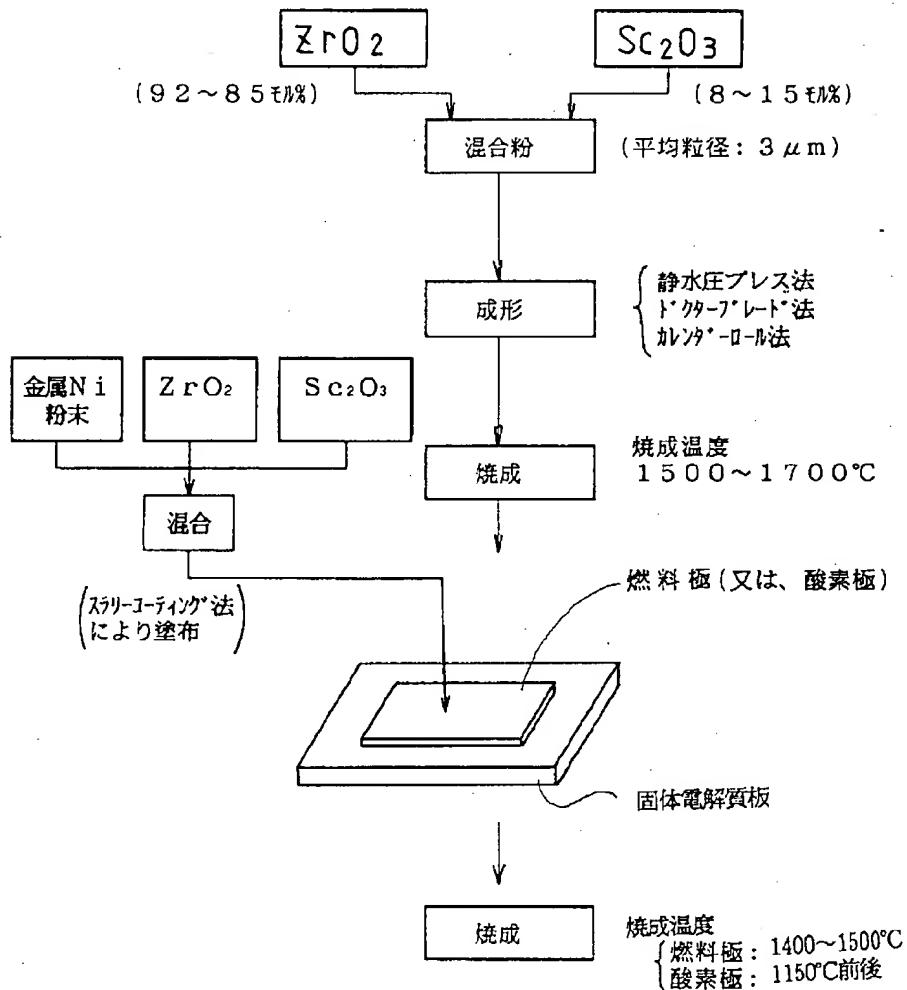
る。

【図7】(a)は図6に示した平板型燃料電池における外部マニホールドタイプのもの、(b)は同じく内部マニホールドタイプのものの概略構成を示した図である。

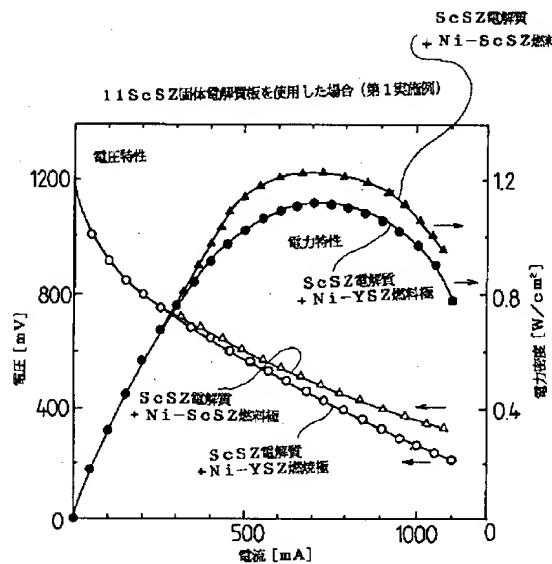
【符号の説明】

- 10 燃料極
- 20 酸素極
- 30 固体電解質板

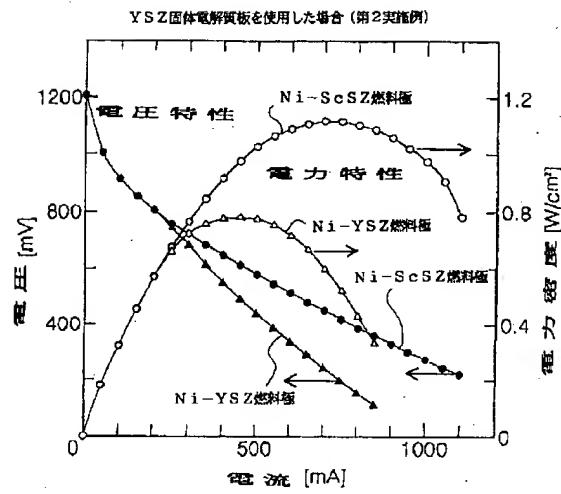
【図1】



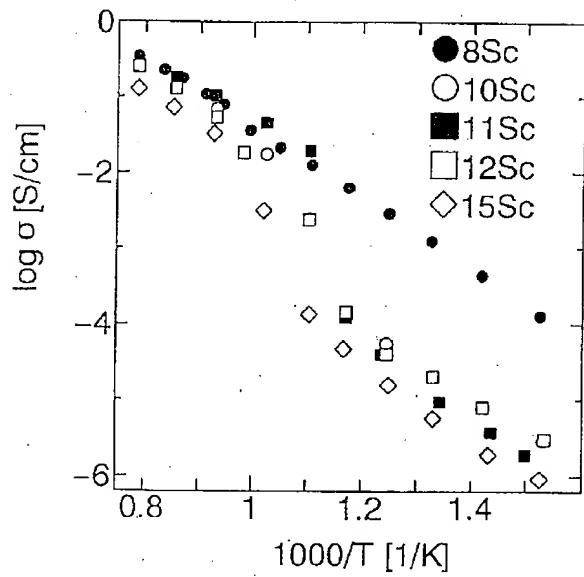
【図2】



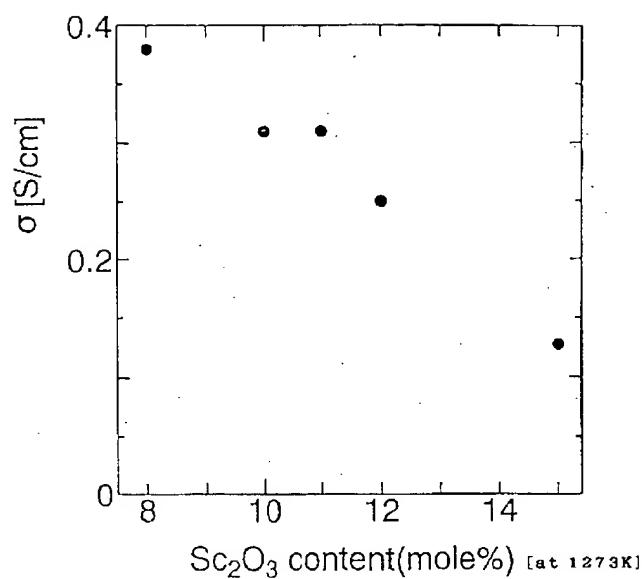
【図5】



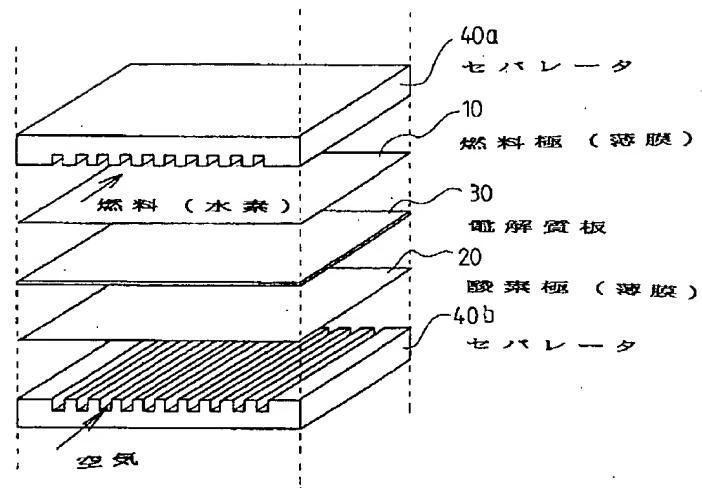
【図3】



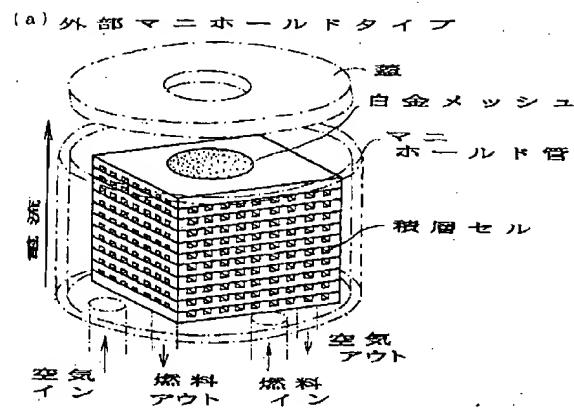
【図4】



【図6】



【図7】



(b) 内部マニホールドタイプ

